5



# 1873
# Bouchardat

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

# THÈSE

PRESENTÉE ET SOUTENUE LE 14 JUIN 1873

# DE LA MANNITE

## ET DE SES ÉTHERS

PAR

G. BOUCHARDAT

DOCTEUR ÈS SCIENCES
AGRÉGÉ DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS




PARIS
IMPRIMERIE DE E. MARTINET
RUE MIGNON, 2
1873

# ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

## ADMINISTRATEURS

MM. Bussy, Directeur.
Buignet, Professeur titulaire.
Planchon, Professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE.

M. Caventou.

## PROFESSEURS.

| | |
|---|---|
| MM. Bussy. | Chimie inorganique. |
| Berthelot. | Chimie organique. |
| Baudrimont | Pharmacie. |
| Chevallier. | Pharmacie. |
| Chatin. | Botanique. |
| A. Milne Edwards. | Zoologie. |
| Bouis. | Toxicologie. |
| Buignet. | Physique. |
| Planchon. | Histoire naturelle des médicaments. |

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. Regnauld.
Bouchardat.

## AGRÉGÉS.

MM. L. Soubeiran.
Riche.
Bourgoin.

MM. Jungfleisch.
Leroux.
Marchand.

Nota. — *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A MON MAITRE

# M. MARCELLIN BERTHELOT

MEMBRE DE L'INSTITUT

Hommage de profonde reconnaissance.

A MON MAITRE ET AMI

# M. JACQUES PERSONNE

CHEF DES TRAVAUX CHIMIQUES A L'ÉCOLE DE PHARMACIE

G. BOUCHARDAT

# OPÉRATIONS PRATIQUES

## CHIMIE.

I. Acide sulfureux dissous.
II. Iodure de potassium.
III. Kermès par voie sèche.
IV. Calomel.
V. Sulfate de quinine (1).

## PHARMACIE.

I. Sirop de mousse de Corse.
II. Extrait de scille.
III. Tablettes bicarbonate de soude.
IV. Pommade mercurielle double.
V. Teinture d'opium composée.

(1) Voy. p. 47.

DE

# LA MANNITE

ET

# DE SES ÉTHERS

## INTRODUCTION




Les recherches qui font l'objet de ce mémoire ont pour but d'établir d'une façon définitive la fonction chimique de composés naturels, tels que la mannite, la dulcite, etc., de définir les relations qui unissent ces corps et les différentes matières sucrées, glycoses et saccharoses que l'on rencontre également dans la nature ; enfin, de faire faire un nouveau pas vers la connaissance de ces composés.

Après avoir résumé, à la suite de cette introduction, l'histoire de la mannite et de ses principaux produits de déshydratation, je développerai dans un chapitre les expériences que j'ai faites pour établir la constitution de la mannite et des sucres en général ; telles sont :

1° La reproduction de la mannite effectuée par l'action de l'hydrogène naissant sur la glycose, le sucre de canne interverti ;

2° La reproduction de la mannite et de la dulcite, au moyen du sucre de lait modifié par les acides ;

3° J'ai observé dans ces essais la transformation simultanée des glycoses en alcools monoatomiques ; parmi ces alcools j'ai rencontré principalement l'alcool isopropylique $C^6H^8O^2$, composé qui peut être dérivé, soit du propylène, soit de l'acétone, soit de la glycérine ; j'ai isolé également l'acide lactique ordinaire des produits de la réaction.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude complète des composés neutres que la mannite forme avec un certain nombre d'acides organiques et minéraux monobasiques.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'action que les composés de la mannite exercent sur la lumière polarisée; j'essaye d'établir que, par le fait de la combinaison, la mannite acquiert le pouvoir moléculaire rotatoire, pouvoir qu'elle perd de nouveau lorsqu'on la régénère de pareils composés.

Ces expériences ont été faites au laboratoire de M. Berthelot, au Collége de France.

---

# CHAPITRE PREMIER

## DE LA MANNITE ET DE SES ANHYDRIDES

*Mannite* $C^{12}H^{14}O^{12}$. — La mannite a été découverte par Proust (1) qui l'a retirée de la manne du frêne. Cette substance se rencontre dans les exsudations fournies par un grand nombre de plantes; elle existe toute formée dans le céleri, certains champignons, la racine de grenadier, dans certaines algues, etc. Elle se rencontre dans le cidre. La mannite se forme parfois dans des conditions que l'on ne sait pas jusqu'à présent réaliser à volonté, par exemple, durant les fermentations lentes du sucre (fermentations visqueuse, lactique, etc.)

La mannite cristallise en cristaux orthorhombiques, le plus souvent fins et soyeux, les gros cristaux sont presque toujours cannelés (2). On observe le plus souvent la combinaison des formes $m^1$, $g^1$, $g^3$, $h^1$, $e^1$, $e^{3/2}$;

| | |
|---|---|
| $mm = 129°,29'$; | $g^3, g^3 = 93°,19'$ |
| $e^1 e^1 = 125°,3'$; | $e^{3/2} e^{3/2} = 141°,53'$ |

clivage parfait suivant $g^1$, moins net suivant $h^1$, pas de facettes hémiédriques.

La mannite possède un goût faiblement sucré; elle se dissout facilement dans l'alcool bouillant, mais elle est insoluble dans l'alcool absolu froid. 100 parties d'eau dissolvent à 18 degrés 15,6 de mannite, à 23 degrés 18,5 parties. La mannite se dissout parfois en proportion beaucoup plus forte dans l'eau froide; 100 parties d'eau dissolvent ainsi 30 parties de mannite à 18 degrés; mais les solutions ne sont ni stables ni à proportions fixes.

Les solutions de mannite n'ont pas d'action sur la lumière polarisée.

(1) Proust, *Ann. chimie*, t. LVII, p. 143; 1806.

(2) Schabus, *Bestimmung der Krist.*, 1855, p. 87. — Descloizeaux, *Mém. savants étrangers*, t. XVIII, p. 584.

La mannite fond entre 165 et 166 degrés en un liquide incolore qui cristallise de nouveau par le refroidissement; si on la maintient en fusion, une petite partie se sublime, en conservant d'ailleurs toutes ses propriétés. En continuant d'élever la température jusque vers 200 à 220 degrés, on voit la mannite perdre une certaine quantité d'eau et se transformer partiellement en mannitane (1) et peut-être en composés plus avancés de déshydratation. A une plus forte température elle se décompose en laissant un résidu charbonneux abondant; cependant on peut volatiliser presque entièrement une petite quantité de mannite en la chauffant sur une lame de platine.

Les alcalis hydratés en solution ne modifient pas la mannite à la température de 100 degrés. La mannite ne réduit pas le tartrate cupropotassique même après avoir bouilli avec de l'acide sulfurique dilué; sa solution aqueuse concentrée dissout la chaux en quantité notable. Le liquide, porté à l'ébullition, donne lieu à un abondant précipité, lequel se redissout lentement à froid. La mannite forme avec les alcalis fixes, la chaux, la baryte et la strontiane, des combinaisons analogues aux alcoolates alcalins (2). La mannite n'est pas précipitée par le sous-acétate de plomb, mais l'acétate de plomb ammoniacal précipite ses solutions concentrées (3).

La mannite chauffée à 100 degrés avec l'acide sulfurique concentré se dissout en se colorant à peine, et forme une combinaison stable. Elle n'absorbe pas sensiblement le gaz chlorhydrique même à 100 degrés. Chauffée à 100 degrés pendant deux heures avec l'acide chlorhydrique concentré, elle n'est pas altérée; mais bouillie plusieurs jours avec de l'acide fumant, elle se déshydrate en fournissant de la mannitane; chauffée à 100 degrés avec les acides chlorhydrique et bromhydrique, elle fournit des éthers neutres. Chauffée avec l'acide iodhydrique, à 127 degrés, elle fournit un iodhydrate d'hexylène (4), avec l'acide iodhydrique saturé, et à la température de 280 degrés, elle fournit un l'hydrure d'hexylène.

L'acide nitrique fumant mêlé d'acide sulfurique transforme la mannite en mannite hexanitrique; l'acide nitrique étendu oxyde la

(1) BERTHELOT, *Ann. chim. et phys.*, t. XLVII, p. 306.

(2) RIEGEL, *Rapport annuel de Berzelius*, 1842, p. 160. — UBALDINI, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. LVII, p. 213. — HIRZEL, *Annalen der Ch. und Ph.*, t. CXXXI, p. 50.

(3) FAVRE, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. XI, p. 76.

(4) ERLENMEYER ET WANKLIN, *Journal für pracktische Chemie*, t. LXXXVIII, p. 294.

mannite en produisant d'abord de l'acide saccharique ou un composé analogue, puis de l'acide oxalique.

Les acides acétique, butyrique, benzoïque, stéarique, etc., chauffés plusieurs heures entre 200 et 250 degrés avec la mannite, forment des combinaisons neutres semblables aux corps gras neutres (1).

L'acide acétique anhydre et les acides anhydres, dérivant d'acide monobasique, transforment à l'ébullition la mannite en composés neutres identiques avec les précédents, l'emploi de ces composés permet d'atteindre facilement les derniers termes de substitution (2).

Les acides polybasiques se combinent aisément à la mannite pour former de nouveaux composés acides.

L'oxygène sous l'influence du noir de platine transforme la mannite en mannitose, composé de même formule que les glycoses, et en un acide monobasique, l'acide mannitique (3).

La mannite n'éprouve pas la fermentation alcoolique au contact de la levure de bière; mais, au contact de certains ferments, elle peut se changer en alcool, acide carbonique et hydrogène; elle peut subir les fermentations lactique et butyrique (4).

En présence de certains tissus, de testicules de coq, par exemple, la mannite se transforme en une glycose véritable, fermentescible au contact de la levure de bière (5).

La composition et la formule de la mannite ont été établies par Liebig (6); cette substance doit être représentée par la formule

$$C^{12}H^{14}O^{12}.$$

Cette formule est confirmée par l'analyse des divers composés que fournit la mannite, et surtout par la connaissance de l'iodhydrate d'hexylène qui en dérive.

La fonction chimique de la mannite, à savoir d'être un alcool polyatomique, a été établie par M. Berthelot.

*Mannitane* $C^{12}H^{12}O^{10}$. — La mannitane se prépare de différentes manières : 1° par l'action d'une température élevée sur la mannite ;

(1) Berthelot, *loc. cit.*

(2) Schutzenberger, *Ann. chim. et phys.*, 4e série, t. XXI, p. 235.

(3) Gorup Bezanez, *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. CXVIII, p. 257 ; 1861.

(4) Fremy, *Comptes rendus*, t. IX, p. 16 ; 1839.

(5) Berthelot, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. L, p. 369.

(6) Liebig, *Ann. chim. et phys.*, 2e série, t. LV, p. 140.

2° par l'action de l'eau ou des alcalis en solution sur les éthers de la mannitane; 3° par l'action des acides et de l'alcool sur la mannite benzoïque; 4° en chauffant la mannite avec l'acide chlorhydrique concentré.

Les produits ainsi préparés ont la même composition (1), quelle que soit leur origine.

J'ai principalement étudié la mannitane obtenue : 1° par l'action de la chaleur sur la mannite; 2° par l'action prolongée de l'acide chlorhydrique concentré sur la mannite. Les principales propriétés de ces deux composés se confondent. Ils ne m'ont paru se différencier que par la manière dont ils se comportent vis-à-vis de la lumière polarisée.

Voici les mesures que j'ai effectuées avec la mannitane obtenue par la chaleur :

$p = 1,850$ matière desséchée à 130 degrés;
$V = 10^{cc}$;
$l = 2^{dm}$;
$[\alpha]j = +2°52'$; $+2°,50$ après vingt-quatre heures :

D'où l'on déduit

$$[\alpha]j = +6°,80.$$

La mannitane bouillie quelques instants avec un excès de potasse ou de soude n'est pas modifiée; son pouvoir moléculaire rotatoire est conservé.

La mannitane provenant de l'action de l'acide chlorhydrique a un pouvoir rotatoire sensiblement plus élevé $[\alpha]j = +10°,2$; de plus, ce produit, maintenu en ébullition avec un excès de potasse, acquiert un pouvoir moléculaire rotatoire dextrogyre considérable. Ce composé paraît identique avec le produit de la saponification de la mannite dichlorhydrique et de la mannitane monochlorhydrique.

La mannitane, quelle que soit son origine, est une substance neutre, sirupeuse, à peine liquide, douée d'un goût légèrement sucré; elle est insoluble dans l'éther, extrêmement soluble dans l'eau et l'alcool absolu. Soumise à l'action de la chaleur, elle se volatilise en partie; abandonnée très-longtemps au contact de l'air, elle tombe en déliquescence, et finit, au bout d'un temps très-long, par déposer

(1) Berthelot, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, XLVII, p. 306.

quelques cristaux de mannite. Cette transformation s'exécute plus rapidement quand on fait bouillir ses solutions en présence d'alcalis étendus ou d'oxyde de plomb ; mais cette transformation est incomplète; la mannitane représente une modification très-stable de la mannite. La mannitane, traitée par les acides dans les mêmes conditions que la mannite, fournit les mêmes composés que celle-ci.

On connaît un second produit de déshydratation de la mannite, le mannide $C^{12}H^{10}O^{8}$, qui se forme dans l'action à 250 degrés de l'acide butyrique sur la mannite (1).

C'est une substance sirupeuse à peine liquide, douée d'un goût sucré, puis amer, très-soluble à froid dans l'eau et dans l'alcool absolu. Ses propriétés indiquent une constitution analogue à celle de la mannitane.

(1) Berthelot, *loc. cit.*

# CHAPITRE II

FORMATION ARTIFICIELLE DE LA MANNITE : PRODUCTION D'ALCOOLS MONOATOMIQUES PAR L'HYDROGÉNATION DE LA GLYCOSE

La formation artificielle de la mannite a été effectuée, pour la première fois, par M. Linnemann (1) avec le sucre de canne interverti par les acides, au moyen de l'amalgame de sodium.

$$C^{12}H^{12}O^{12} + H^2 = C^{12}H^{14}O^{12}.$$

J'ai vérifié ces résultats; j'ai pu de même reproduire en grande quantité la mannite avec la glycose ordinaire dextrogyre; j'ai également trouvé la mannite et le composé isomérique la dulcite, parmi les produits d'hydrogénation du sucre de lait modifié par les acides.

## § 1. — *Formation de la mannite avec la glycose.*

1. J'ai fait dissoudre 500 grammes de glycose dans environ 4 litres d'eau bouillante, et j'ai maintenu la solution à l'ébullition pendant une demi-heure, afin d'éliminer tous les composés volatils qui auraient pu exister dans la glycose. La dissolution refroidie a été mise en contact, à plusieurs reprises, avec de l'almalgame de sodium, renfermant de 3 à 4 pour 100 de métal alcalin, en ayant soin d'enlever l'amalgame appauvri en sodium avant chaque addition de nouveau réactif.

La réaction s'établit tout de suite, mais elle est bien plus énergique quand il y a une certaine quantité de soude caustique déjà formée; à ce moment le dégagement gazeux est presque nul, la température de toute la masse s'élève considérablement et peut atteindre 60 degrés

(1) Linnemann, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXVIII, p. 257; 1861.

environ, si l'on ne prend pas soin de refroidir le mélange. On est averti de la fin de la réaction quand le liquide, qui s'était fortement coloré en brun, se décolore et finit par prendre une teinte ambrée; le dégagement gazeux est alors plus abondant. Le poids de métal alcalin employé est sensiblement égal au poids de la matière sucrée mise en réaction.

2. Les gaz recueillis ne renferment aucun carbure d'hydrogène ni aucune vapeur renfermant du carbone; ils sont formés par de l'hydrogène mélangé de petites quantités d'air.

3. Le liquide alcalin, renfermant les produits de la réaction, est introduit dans un appareil distillatoire de verre, à l'intérieur duquel il est saturé par de l'acide sulfurique préalablement étendu d'eau. Il est important de faire exactement la saturation et surtout de ne pas laisser d'alcali libre qui, à la température de l'ébullition, pourrait réagir sur les composés organiques solubles et former des composés qui empêcheraient plus ou moins complétement la cristallisation des matières sucrées cristallisables. On chauffe le tout de façon à recueillir un litre du liquide distillé, c'est-à-dire le sixième ou le septième du volume du liquide. Je décrirai, à la fin de ce chapitre, les composés volatils ainsi séparés.

Le résidu de la distillation abandonne une grande quantité de sulfate de soude. On se débarrasse de la majeure partie de ce sel par des concentrations du liquide et des cristallisations successives; à la fin, on enlève le reste du sulfate de soude en additionnant les dernières eaux mères d'un volume d'alcool à 90 degrés double du leur; on filtre rapidement. La liqueur, concentrée suffisamment, abandonne par le repos une grande quantité de cristaux qui, une fois purifiés par plusieurs cristallisations dans l'alcool à 80 degrés, se présentent avec l'apparence et tous les caractères de la mannite retirée de la manne du frêne.

Les eaux mères de la mannite renferment une grande quantité de lactate de soude, provenant d'une réaction secondaire de l'alcali formé sur la glycose.

4. La matière ainsi obtenue est blanche, inodore, possédant une saveur sucrée très prononcée; elle fond à 166 degrés en un liquide incolore se solidifiant à une température à peine inférieure. Chauffée sur une lame de platine, elle se volatilise sans laisser de résidu. Elle est soluble dans l'alcool bouillant, peu soluble dans l'alcool froid; l'eau, même à la température ordinaire, en dissout une notable proportion, 15 pour 100 à 14 degrés.

Les solutions aqueuses n'exercent aucune action sensible sur la lumière polarisée. Cette propriété est remarquable en ce sens que cette matière dérive, dans le cas qui nous occupe, d'une substance unique active dextrogyre, la glycose. Il est difficile de supposer qu'il y ait là formation de deux mannites également actives et en sens opposé, supposition que l'on eût pu admettre dans le cas de la formation par le sucre de canne interverti, étudié par M. Linnemann. J'insisterai sur cette remarque dans un chapitre spécial consacré à l'étude des propriétés optiques de la mannite et de ses principaux dérivés connus.

5. J'ai poussé plus loin la comparaison des propriétés du produit de l'hydrogénation de la glycose avec la mannite naturelle, en transformant le premier corps en un dérivé hexanitrique $C^{12}H^2(AzHO^6)^6$, fusible à 108 degrés, explosible, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, identique avec le produit dérivé de la mannite. La production de la mannite au moyen de la glycose est exprimée par la formule

$$C^{12}H^{12}O^{12} + H^2 = C^{12}H^{14}O^{12}.$$

C'est une relation analogue à celle qui a été observée entre les aldéhydes ou les acétones et les alcools monoatomiques correspondants.

6. Il était intéressant d'étudier si la mannitane $C^{12}H^{12}O^{10}$, composé incomplétement saturé au même titre que la glycose, peut fixer, dans les mêmes conditions, deux équivalents d'hydrogène.

On était d'autant plus autorisé à l'admettre que l'oxyde d'éthylène dérivé par déshydratation d'un alcool diatomique, fixe également, soit deux équivalents d'eau pour régénérer le glycol, soit deux équivalents d'hydrogène pour former l'alcool ordinaire, à la façon des aldéhydes. La mannitane, dans ces conditions, devait donner naissance à un alcool pentatomique

$$C^{12}H^{14}O^{10} = C^{12}H^{12}O^{10} + H^2.$$

Je n'ai pu obtenir cette transformation.

La mannitane en solution aqueuse n'a pas été modifiée par l'amalgame de sodium dans les diverses conditions où je me suis placé. Le produit de la réaction, après avoir été séparé de la soude et d'un peu de mannite régénérée, présente tous les caractères de la mannitane. Son pouvoir rotatoire moléculaire est conservé $[\alpha]j = +6°,6$; le produit renfermant encore des traces de cendres.

§ 2. — *Formation de la mannite et de la dulcite par le sucre de lait modifié par les acides.*

1. J'ai fait agir l'amalgame de sodium : 1° sur le produit brut obtenu par l'action de l'acide sulfurique étendu sur la lactose; 2° sur la galactose cristallisée. Dans le premier cas, j'ai obtenu de la mannite et de la dulcite; dans le second, je n'ai obtenu que de la dulcite.

La réaction a été opérée comme il a été indiqué précédemment; j'ai seulement employé des solutions sucrées plus étendues et un amalgame de sodium ne renfermant pas plus de 2 pour 100 de sodium. Enfin, j'ai eu soin de saturer l'alcali formé presque à mesure de sa production, de façon à éviter tout échauffement. La réaction a demandé trois ou quatre jours pour être terminée. Le procédé de séparation des sucres est le même que celui indiqué précédemment.

2. Les solutions des produits de la réaction, suffisamment concentrées, abandonnent, après plusieurs jours, une matière cristallisée identique à la dulcite, produit naturel de même formule que la mannite, et possédant la même fonction chimique. Cette matière est à peine sucrée, elle est infermentescible au contact de la levûre de bière; elle est insoluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau froide : ce dissolvant en retient 4,1 pour 100 à la température de 21 degrés. La dulcite naturelle se dissout dans la proportion de 3,6 à 3,7 pour 100. La différence observée, qui est de 1/7, tient à une très-faible impureté.

Une solution aqueuse, saturée à froid, n'exerce aucune action sensible sur la lumière polarisée pour une longueur de 200 millimètres. Cette matière fond à 186 degrés et se solidifie à 160 degrés.

J'ai pu en obtenir des cristaux mesurables, ce sont des prismes clinorhombiques présentant les combinaisons des faces $mm$; $p$ ; $e^{1/2}$ : $mm$ = 111° 56′ à 111° 58′; $e^{1/2}\,m$ = 130°,10.

3. Ce composé m'a donné à l'analyse les nombres correspondant à la formule de la dulcite

| | | gr |
|---|---|---|
| I. | Matière employée | 0,198 |
| | Acide carbonique | 0,284 |
| | Eau | 0,140 |
| II. | Matière employée | 0,327 |
| | Acide carbonique | 0,472 |
| | Eau | 0,233 |

ou en centièmes

| | I | II | $C^{12}H^{14}O^{12}$ |
|---|---|---|---|
| C.............. | 39,10 | 39,3 | 39,5 |
| H.............. | 7,85 | 7,9 | 7,7 |

4. Cette identité de composition est également vérifiée par les propriétés chimiques. Cette substance n'est pas immédiatement noircie par les solutions bouillantes de potasse ou de soude, elle ne réduit pas la liqueur cupro-potassique ; oxydée par l'acide nitrique étendu, elle fournit de l'acide mucique, enfin, traitée par l'acide nitrique fumant additionné d'acide sulfurique, elle fournit de la nitro-dulcite fusible au-dessous de 100 degrés.

5. Les eaux mères incristallisables de la dulcite artificielle ont été traitées par le sous-acétate de plomb. La liqueur filtrée contient toutes les matières sucrées : je les ai précipitées par le sous-acétate de plomb ammoniacal. Ce précipité, lavé avec grand soin, a été décomposé par l'hydrogène sulfuré en présence de l'eau ; la liqueur ainsi obtenue a été évaporée en consistance sirupeuse. Au bout d'un temps assez long, il s'y est formé un dépôt solide de dulcite et d'une autre matière sucrée soluble dans l'alcool bouillant. J'ai isolé cette matière en traitant le dépôt cristallisé, précédemment obtenu par de l'alcool à 90 degrés et bouillant. Elle se sépare par le refroidissement, étant presque insoluble dans l'alcool concentré froid ; la dulcite n'est pas dissoute à chaud par cet agent. Une seconde cristallisation dans l'alcool donne le produit en état de pureté.

6. Il m'a donné à l'analyse les nombres suivants :

| | gr |
|---|---|
| Matière employée.......................... | 0,1860 |
| Acide carbonique.......................... | 0,2675 |
| Eau.......................... | 0,1290 |

ou en centièmes :

| | | $C^{12}H^{14}O^{12}$ |
|---|---|---|
| C. ................ | 39,2 | 39,5 |
| H.................. | 7,7 | 7,7 |

7. Le produit se présente sous l'aspect d'aiguilles soyeuses, d'aspect nacré ; sa saveur est franchement sucrée ; il fond à 166 degrés : sa solubilité dans l'eau à 21 degrés est de 17,3 pour 100. Ces solutions n'ont pas d'action appréciable sur la lumière polarisée. Le composé cristallise de ses solutions aqueuses sous formes de longues aiguilles. Il ne réduit

pas les liqueurs cupro-potassiques; il ne brunit pas par l'ébullition avec les solutions alcalines. Traitée par l'acide nitro-sulfurique, cette matière fournit un dérivé neutre, explosible et fondant un peu au-dessus de 100 degrés; enfin, chauffée avec de l'acide nitrique étendu, elle ne donne pas d'acide mucique, mais seulement de l'acide oxalique. Ce sont là les caractères de la mannite, dont elle possède d'ailleurs la composition centésimale.

8. La galactose cristallisée, $C^{12}H^{12}O^{12} + H^2O^2$, ayant un pouvoir rotatoire constant et égal à + 82,9 pour la formule $C^{12}O^{12}O^{12}$, traitée de la même façon, ne m'a fourni que de la dulcite, sans que j'aie pu constater la présence de mannite dans les résidus des cristallisations. Ce fait vient jeter une nouvelle lumière sur la constitution de la lactose, ou sucre de lait, qui paraît d'après cela devoir être considérée comme un composé de mêmes fonctions chimiques que le sucre de canne, c'est-à-dire formée par l'union de deux glycoses ou alcools-aldéhydes avec élimination d'une molécule d'eau.

9. J'ai également transformé le sucre de lait et les glycoses qui en dérivent en alcools hexatomiques, en employant comme agents réducteurs le zinc et l'acide sulfurique; mais, dans ce cas, l'action est toujours très-limitée, et la formation de grandes quantités de sels minéraux rend pénible la séparation des produits de la réaction.

Les autres procédés d'hydrogénation connus, que j'ai essayés, ne m'ont également donné que des résultats peu satisfaisants.

### § 3. — *Formation des alcools isopropylique, éthylique et isohexylique, par hydrogénation de la glycose.*

1. Le produit de la réaction, exécutée comme il a été dit précédemment, a été neutralisé exactement par de l'acide sulfurique étendu. Je l'ai soumis ensuite à la distillation en ne recueillant qu'un volume de liquide égal au sixième environ du volume du mélange placé dans l'appareil distillatoire. Ce premier liquide est distillé deux fois encore, en ne recueillant chaque fois que le premier huitième du produit. A la dernière distillation, on observe dans les appareils de condensation la formation de stries huileuses, et le liquide condensé est formé de deux couches, la couche inférieure étant une solution aqueuse des produits formant la couche supérieure. Ce liquide distillé est sensiblement neutre au papier de tournesol.

2. On ajoute au mélange un excès de carbonate de potasse cristallisé pour séparer l'eau des produits volatils formés. La quantité de ces produits que l'on sépare ainsi est comprise environ entre 2 et 3 pour 100 du poids de la matière employée (glycose hydratée $C^{12}H^{12}O^{12} + H^2O^2$), ce qui correspond à une transformation de 5 pour 100 environ du poids de la matière sucrée. La concentration des liqueurs, l'emploi d'un amalgame de sodium très-riche en métal alcalin, enfin toutes les conditions qui déterminent une réaction vive et rapide sont favorables à la formation des produits volatils. La formation de ces produits est encore importante, si l'on tient compte de ce que la substance sucrée subit dans ces circonstances une transformation moléculaire portant sur une notable proportion de matière et qui, par suite, échappe à l'influence de l'hydrogène naissant.

3. Le produit volatil brut est distillé une première fois sur de la baryte anhydre, de façon à le déshydrater, puis il est soumis à plusieurs distillations fractionnées. Ce produit commence à bouillir à 76 degrés; tout passe avant 160 degrés. On observe la séparation de trois produits distincts.

Le composé le plus abondant, et qui forme les trois cinquièmes environ de la masse totale, distille entièrement de 83 à 88 degrés; il possède toutes les réactions de l'alcool isopropylique $C^6H^8O^6$. Le composé le plus volatil, passant de 76 à 80 degrés, renferme l'alcool éthylique $C^4H^6O^2$. Enfin le dernier produit est formé par l'alcool isohexylique, dont on a préparé l'iodure en réduisant les alcools hexatomiques par l'acide iodhydrique.

1° *Alcool isopropylique.* — 1. Le liquide volatil entre 83 et 88 degrés est formé par l'hydrate de l'alcool isopropylique. J'en ai transformé une partie en éther iodhydrique en distillant cet alcool avec un excès d'acide iodhydrique en solution aqueuse saturée à 0 degré. La transformation en éther s'effectue dès la température ordinaire, avec élévation de température; le liquide distillé a été lavé avec une faible solution d'acide sulfureux pour enlever l'iode libre, puis desséché avec un petit fragment de potasse. Le composé passe presque entièrement à la distillation, entre 89 et 91 degrés.

2. Il m'a donné à l'analyse les nombres suivants :

I. — *Composé volatil de 89 à 91 degrés.*

| | gr |
|---|---|
| Matière employée | 0,472 |
| Acide carbonique | 0,364 |
| Eau | 0,179 |

II. — *Composé volatil de 89 à 91 degrés.*

| | gr |
|---|---|
| Matière employée................. | 0,2905 |
| Iodure d'argent................... | 0,4020 |

III. — *Composé volatil après 91 degrés.*

| | gr |
|---|---|
| Matière employée............... | 0,275 |
| Iodure d'argent................. | 0,366 |

Ce qui répond en centièmes à :

| | I | II | III | $C^6H^7I$ |
|---|---|---|---|---|
| C............. | 21,0 | » | » | 21,1 |
| H............. | 4,2 | » | » | 4,1 |
| I............. | » | 74,7 | 71,9 | 74,7 |

Les analyses I et II donnent exactement les nombres exigés par la formule de l'éther isopropyliodhydrique. Le produit volatil, après 91 degrés, contient des éthers iodhydriques plus élevés dans la série.

3. J'ai vérifié avec le composé primitif les principales propriétés de l'alcool isopropylique : tels sont la formation de l'acétone produite par l'action d'une solution étendue d'acide chromique, et surtout le caractère propre à cet alcool de former avec le chlorure de calcium hydraté une combinaison soluble dans l'eau et destructible par une faible élévation de température. A cet effet, une partie du liquide primitif, passant de 83 à 88 degrés, a été mêlée à une solution concentrée de chlorure de calcium; les deux liquides se mélangent à froid, de de manière à former un liquide homogène. Dès que la température de ce mélange est portée à 45 degrés, on le voit se troubler et se séparer en deux couches distinctes, la couche supérieure renfermant le produit alcoolique. Par le refroidissement, les deux couches disparaissent de nouveau.

Cette propriété est caractéristique pour l'alcool isopropylique, formé, soit par synthèse directe, par l'union du propylène $C^6H^6$, avec l'acide sulfurique concentré (1), soit par hydrogénation de l'acétone (2) ; soit enfin par la réduction de la glycérine (3). Cette propriété n'est com-

(1) Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIII, p. 400; 1855.
(2) Friedel, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVI, p. 381; 1869.
(3) Erlenmeyer, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVI, p. 305; 1863.

mune à aucun autre composé neutre volatil remplissant le rôle d'alcool monoatomique.

4. Tous ces caractères réunis établissent l'identité de l'alcool $C^6H^8O^2$, formé dans l'hydrogénation des sucres avec l'alcool isopropylique.

2° *Alcool éthylique* $C^4H^6O^2$. — 1. L'alcool ordinaire constitue le produit le plus volatil passant de 76 à 81 degrés. J'en ai transformé une partie en éther iodhydrique comme précédemment, en réunissant le produit passant avant 81 degrés aux portions les plus volatiles obtenues dans la préparation précédente.

Les éthers iodhydriques ainsi formés distillent presque entièrement de 70 à 75 degrés.

2. Ces produits m'ont donné à l'analyse les nombres suivants :

I. — *Produit volatil de 70 à 75 degrés.*

| | gr |
|---|---|
| Matière employée | 0,187 |
| Iodure d'argent | 0,281 |

II. — *Produit volatil de 70 à 75 degrés.*

| | gr |
|---|---|
| Matière employée | 0,457 |
| Acide carbonique | 0,260 |
| Eau | 0,165 |

III. — *Produit volatil de 75 à 80 degrés.*

| | gr |
|---|---|
| Matière employée | 0,229 |
| Iodure d'argent | 0,338 |

ou en centièmes :

| | I | II | III | $C^4H^5I$ |
|---|---|---|---|---|
| C | » | 15,5 | » | 15,4 |
| H | » | 4,0 | » | 3,2 |
| I | 81,2 | » | 79,7 | 81,4 |

Les analyses I et II donnent les nombres se rapportant exactement à l'éther iodhydrique ; l'analyse III correspond à un mélange de ce premier composé et d'éther isopropyliodhydrique.

3. J'ai vérifié les principales propriétés de l'alcool ordinaire sur le composé primitif volatil de 76 à 81 degrés.

Ce produit, traité par l'acide chromique en solution, donne d'abord

de l'aldéhyde, si facilement reconnaissable par ses propriétés, puis de l'acide acétique. Chauffé avec l'acide sulfurique concentré, cet alcool dégage une certaine quantité de gaz, dans lequel j'ai pu constater la présence de l'éthylène $C^4H^4$. Le gaz recueilli sur la cuve à mercure a été d'abord débarrassé des acides sulfureux et carbonique qu'il contenait au moyen de la potasse; il a été agité ensuite avec de l'acide sulfurique bouilli, qui a déterminé une absorption immédiate de gaz propylène $C^6H^6$. Le résidu de cette opération a été traité par le brome sur la cuve à eau. Il y a eu alors une nouvelle absorption correspondant à la formation de bromure d'éthylène $C^4H^4Br^2$. Le dernier résidu gazeux ne contenait plus que de l'oxyde de carbone et un peu d'air.

Telles sont les principales réactions à l'aide desquelles j'ai caractérisé l'alcool ordinaire.

3° *Alcool isohexylique* $C^{12}H^{14}O^{12}$. — Le produit le moins volatil de la réaction de l'amalgame sur la glycose, passant de 138 à 145 degrés, est formé par un hydrate de l'alcool isohexylique, qui m'a paru identique avec celui obtenu dans la réduction de la mannite et de la dulcite (mélampyrite) au moyen de l'acide iodhydrique (1).

2. L'alcool isohexylique que j'ai obtenu possède une odeur aromatique particulière, douce, et qui n'a rien de comparable avec celle de l'alcool de fermentation. Il est assez soluble dans l'eau et s'y dissout en plus forte proportion même que l'alcool amylique; il forme une couche huileuse au-dessus de ses solutions aqueuses saturées; le chlorure de calcium le sépare complétement de ses dissolutions aqueuses; le carbonate de potasse cristallisé agit de même (2).

3. L'alcool isohexylique a été transformé en éther iodhydrique, bouillant entre 165 et 170 degrés, en chauffant cet alcool avec un excès d'acide iodhydrique très-concentré.

Ce composé convenablement purifié m'a donné à l'analyse les nombres suivants :

| | |
|---|---|
| Matière employée............... | 0,307 |
| Iodure d'argent................. | 0,339 |

ou en centièmes :

$$I = 59{,}7 \quad C^{12}H^{13}I = 59{,}9.$$

(1) Erlenmeyer et Wanklin, *Zeistchrift für Chemie*, t. VI, p. 274.

(2) Erlenmeyer et Wanklin, *Journal für pracktische Chemie*, t. LXXXVIII, p. 294; 1863.

L'iodhydrate d'hexylène est un liquide incolore plus lourd que l'eau. Il s'altère un peu pendant les distillations; chauffé à 180 degrés pendant trois heures en tubes scellés, en présence d'une solution aqueuse de potasse étendue ou même en présence de l'eau, il s'est transformé en un liquide très-mobile plus léger que l'eau, très-volatil et brûlant avec une flamme éclairante et fuligineuse; c'est un hexylène particulier.

Cette réaction fondamentale indique que ce produit n'est pas un alcool normal, mais un alcool d'hydratation, ou bien un alcool dérivant de l'hydrogénation d'une acétone.

4. Tels sont les produits volatils que j'ai isolés de l'action de l'amalgame de sodium sur la glycose. La lactose ou sucre de lait m'a fourni les mêmes alcools volatils en opérant de la même façon.

# CHAPITRE III

## DES COMBINAISONS NEUTRES DE LA MANNITE ET DES ACIDES MONOATOMIQUES.

La mannite étant un alcool polyatomique peut former avec un seul acide monobasique une série nombreuse de combinaisons neutres de composition différente, résultant de la combinaison de 1, 2, 3, etc., molécules d'acide avec une seule molécule de mannite et élimination simultanée d'eau. Les premiers composés de cette nature décrits sont les mannites tétra- et hexanitrique. Depuis, M. Berthelot a fait connaître un certain nombre de combinaisons de même fonction. L'étude de ces composés et leur comparaison avec les éthers de la glycérine, alcool triatomique, a permis à ce savant d'établir la véritable fonction chimique de la mannite et des composés sucrés en général (1), depuis on a obtenu un certain nombre d'éthers nouveaux de la mannite.

Je vais décrire les principaux composés analogues que j'ai préparés, et qui appartiennent, ainsi que ceux précédemment obtenus, à deux séries distinctes, les uns étant des éthers de la mannite, les seconds étant des éthers de la mannitane, premier anhydride de la mannite.

### § 1. — *Combinaisons de la mannite et de l'acide acétique.*

1. Tous les éthers acétiques de la mannite ou de la mannitane peuvent être obtenus par l'action de la chaleur sur des mélanges : 1° de mannite et d'acide acétique cristallisable (2) ; 2° de mannite et d'acide acétique anhydre (3) ; 3° de mannite et de chlorure acétique.

(1) Berthelot, *loc. cit.*

(2) Berthelot, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. XLVII, p. 314 ; 1856. — *Traité de chimie fondée sur la synthèse*, t. II, p. 167. Paris, 1860. — *Leçons faites à la Société chimique en* 1862, p. 253. — Naquet, *Principes de chimie*, t. II, p. 409. Paris, 1865.

(3) Schutzenberger, *Ann, chim. et phys.*, 4e série, t. XXI, p. 235. 1870. — *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, t. LXI, p. 485.

L'acide acétique cristallisable n'agit en proportion notable qu'à une température de 200 à 220 degrés, maintenue pendant 15 à 20 heures; dans ces conditions, il forme presque exclusivement de la mannitane diacétique.

L'action de l'acide acétique anhydride est, ainsi que l'a observé M. Schützenberger, plus rapide et plus régulière; elle commence déjà au-dessous du point d'ébullition de l'acide acétique anhydre. En employant de l'acide anhydre contenant 10 à 15 pour 100 d'acide cristallisable, et en ne prolongeant pas l'action de la chaleur, ce sont surtout les premiers termes de l'éthérification que l'on obtient. Au contraire, en chauffant à 180 degrés la mannite avec un grand excès d'acide anhydre, on obtient exclusivement la mannite hexacétique mélangée de petites quantités de la mannitane tétracétique.

Le chlorure acétique réagit déjà à froid sur la mannite, l'action est très-énergique à 50 ou 60 degrés, et s'effectue dans des vases ouverts. Le produit est transformé du premier coup en les derniers termes de la série, il y a dégagement d'acide chlorhydrique.

Je vais décrire les composés nouveaux que j'ai obtenus par ces diverses méthodes, et compléter l'histoire de ceux d'entre eux qui ont été précédemment préparés.

1° *Mannite hexacétique* $C^{12}H^{2}(C^{4}H^{4}O^{4})^{6}$. — 1. On prépare de grandes quantités de ce composé en chauffant pendant 6 heures à 180 degrés 18 parties de mannite et 80 parties d'acide acétique anhydre pur. On obtient ainsi un liquide presque incolore, qui précipite immédiatement la mannite hexacétique par l'addition de l'eau. Si au lieu de précipiter ce composé par l'eau on se contente d'ouvrir le tube où s'est effectuée la réaction, l'humidité de l'air suffit pour déterminer à l'extrémité de ce tube la formation des premiers cristaux, et au bout de 24 heures la majeure partie de la mannite hexacétique se dépose au sein d'une eau-mère acide sous forme de larges lamelles incolores. Il suffit d'égoutter ces cristaux et de les laver avec un peu d'eau froide pour avoir la substance à l'état de pureté.

Les eaux-mères acétiques déposent une certaine quantité du même produit par l'addition d'un grand volume d'eau. On obtient ainsi plus des neuf dixièmes du poids correspondant à la transformation totale.

2. La mannite hexacétique est insoluble dans l'eau, dans l'alcool et l'éther à la température ordinaire; elle se dissout en petite quantité dans l'eau bouillante et dans l'alcool chaud, et se sépare par le refroidissement de ses dissolutions à l'état cristallin.

L'acide acétique cristallisable dissout en notable proportion la mannite hexacétique, même à froid. Cette substance cristallise de pareilles solutions faites à chaud sous forme de lames souvent volumineuses, mais dont les faces sont presque toujours arrondies sur les bords.

3. La grande solubilité de la mannite hexacétique dans l'acide acétique m'a permis d'étudier l'action de cette substance sur la lumière polarisée, action qui n'est pas appréciable alors qu'on se sert de solutions aqueuses. Voici mes mesures prises pour la température de 13 degrés :

$$p = 1^{gr};$$
$$V = 12^{c.c};$$
$$l = {}^{d.m.} 2;$$
$$[\alpha]j = +2^{o},59';$$

d'où

$$[\alpha]j = +18^{o}.$$

4. La mannite hexacétique fond à 119 degrés, en un liquide très-mobile qui se solidifie vers 110 degrés. En élevant la température, la mannite hexacétique donne des produits de décomposition volatils qui entraînent une grande quantité de produit inaltéré. On peut aussi sublimer la mannite hexacétique en la maintenant fondue de 220 à 250 degrés, et entraînant les vapeurs formées par un courant de gaz carbonique.

5. La mannite hexacétique est partiellement décomposée par l'eau bouillante.

Les alcalis hydratés saponifient très-rapidement à 100 degrés la mannite hexacétique en formant des acétates et de la mannite mélangée de très-faibles proportions de matière incristallisable. Pour extraire la mannite régénérée, on est obligé de transformer en sulfates les acétates alcalins qui ne sont pas entièrement insolubles dans l'alcool. On évapore à siccité au bain-marie et l'on épuise le résidu par l'alcool absolu bouillant. La mannite cristallise par le refroidissement ; on la purifie par une seconde cristallisation dans l'alcool.

La mannite ainsi régénérée, en solution aqueuse sursaturée à la température ordinaire, ne fait éprouver aucune déviation au plan de polarisation même sous une épaisseur de 400 millimètres.

6. La mannite hexacétique m'a donné à l'analyse les nombres suivants :

| | | |
|---|---|---|
| I. | Matière employée | $1^{gr},247$ |
| | Solution de soude saturée | $34^{cc},45$ |
| II. | Matière employée | $1^{gr},132$ |
| | Solution de soude | $31^{cc},00$ |
| III. | Matière employée | $2^{gr},348$ |
| | Solution de soude | $64^{cc},80$ |

La solution de soude contenait un demi équivalent d'alcali au litre. Cela donne en centièmes :

| | I | II | III | Calculé |
|---|---|---|---|---|
| $C^4H^4O^4$ | 82,8 | 82,1 | 82,4 | 82,9 |

L'essai n° 3 m'a fourni $0^{gr},81$ de mannite pure extraite par l'alcool, au lieu de $0^{gr},98$ nombre théorique. En tenant compte des pertes effectuées dans le courant de l'opération qui ne saurait constituer un dosage exact, on peut affirmer que le produit de saponification de la mannite hexacétique est de la mannite, les produits incristallisables qui l'accompagnent étant formés par des réactions secondaires peu importantes.

7. La mannite hexacétique prend naissance toutes les fois que l'on fait agir à l'ébullition l'acide acétique anhydre pur ou mélangé d'acide cristallisable sur la mannite, même dans le cas où l'acide anhydre est en proportion insuffisante. Elle se forme dans l'action du chlorure acétique en présence d'un excès d'acide acétique à la température de 60 degrés.

Sa formation au moyen de l'acide acétique anhydre est représentée par la formule

$$C^{12}H^{12}(H^2O^2)^6 + 6C^8H^6O^6 - 6H^2O^2 = C^{12}H^2(C^4H^4O^4)^6.$$

La mannite hexacétique est le dernier terme de la série et peut servir de type à toutes les combinaisons de la mannite avec les acides organiques monobasiques et monoatomiques. C'est un éther à fonction simple incapable de fixer par les procédés ordinaires une nouvelle proportion d'acide avec élimination correspondante d'eau pour donner naissance à un composé neutre. Il possède toutes les propriétés géné-

rales des éthers, comparable en cela à l'acétate d'éthyle ou la glycérine triacétique.

2° *Mannitane tétracétique* $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})(C^{4}H^{4}O^{4})^{4}$. — 1. Pour obtenir la mannitane tétracétique, on prend les eaux mères acides de la préparation de la mannite hexacétique, on les évapore à la température de 100 degrés. Le résidu est épuisé par l'éther qui dissout la mannitane tétracétique, et qui sépare les mannites acétiques. Le liquide éthéré est agité avec une petite quantité d'une solution de carbonate de potasse; on évapore la couche supérieure, et l'on reprend le résidu deux ou trois fois par dix fois son volume d'eau. L'eau ne dissout pas en proportion sensible la mannitane tétracétique, et enlève au contraire la mannitane diacétique et les produits inférieurs d'éthérification. Le produit est purifié par un nouveau traitement à l'éther.

2. La mannitane tétracetique est un composé presque solide à la température ordinaire, ne présentant pas de traces de cristallisation. Elle possède une saveur amère très-prononcée. Sans odeur à la température ordinaire, elle prend à 200 degrés une odeur particulière et désagréable. La mannitane tétracétique est insoluble dans l'eau froide; elle est soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique cristallisable, presque en toutes proportions, même à la température ordinaire. Ses solutions dévient toutes vers la droite le plan de polarisation. J'ai déterminé son pouvoir rotatoire en solution acétique.

$$p = 1^{gr},94\,;$$
$$V = 12^{cc}\,;$$
$$l = 2^{dm}\,;$$
$$\alpha j = +6^{\circ},50'\,;$$

d'où

$$[\alpha]\,j = +23^{\circ},0.$$

3. La mannitane tétracétique est partiellement décomposée par l'eau bouillante, les solutions alcalines étendues la décomposent en quelques heures à la température de 100 degrés en acide acétique et mannitane ou en composé analogue.

$$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})(C^{4}H^{4}O^{4})^{4} + 4H^{2}O^{2} = C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{5} + C^{4}H^{4}O^{4}.$$

Le résidu neutre de la saponification, débarrassé des sels alcalins est soluble dans l'alcool absolu froid; c'est une masse sirupeuse épaisse, ne présentant pas de traces de cristallisation. La mannitan

tétracétique chauffée longtemps en présence d'acide acétique anhydre se transforme en mannite hexacétique; la mannitane tétracétique n'est pas modifiée à la température ordinaire par un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré.

La mannitane tétracétique m'a donné à l'analyse les nombres suivants :

| | |
|---|---|
| Matière employée.................. | 1gr,123 |
| NOHO à 20gr au titre.............. | 27cc,0 |

Cela correspond en centièmes à

$$C^4H^4O^4 = 72{,}0. \text{ Calculé } 72{,}3.$$

4. J'ai préparé également un composé cristallin renfermant à la fois de l'acide acétique et de l'acide chlorhydrique combinés avec la mannite, en faisant agir à basse température le chlorure acétique sur la mannite finement pulvérisée. Le produit ainsi préparé ne renferme que de 3 à 4 pour 100 de chlore, tandis que la mannite pentacétochlorhydrique doit en renfermer 8,6 pour 100. On a probablement un mélange de mannite acétochlorhydrique et de mannite hexacétique provenant de la réaction de l'acide acétique sur le premier composé formé :

$$C^{12}H^2(C^4H^4O^4)^5(HCl) + C^4H^4O^4 = HCl + C^{12}H^2(C^4H^4O^4)^6.$$

On peut enlever le chlore combiné en faisant dissoudre le produit dans l'acide acétique cristallisable bouillant, et en maintenant l'ébullition pendant une heure; par le refroidissement, il se dépose à la longue de la mannite hexacétique cristallisée.

5. Les composés de mannite et d'acide acétique précédemment obtenus sont : 1° La mannitane diacétique $C^{12}H^2(H^2O^2)^3(C^4H^4O^4)^2$ préparée par M. Berthelot (1), en chauffant pendant 15 heures à 200 degrés la mannite et l'acide acétique cristallisable; M. Schüzenberger a reconnu que ce corps prend naissance dans l'action, à 140 degrés, de l'acide acétique anhydre en quantité insuffisante sur la mannite; il a observé que ce composé en solution aqueuse possède un pouvoir rotatoire $[\alpha]j = +22°,6$;

(1) Berthelot, *loc. cit.*

2° La mannite hémi-acétique (1) $C^{28}H^{26}O^{22}$ obtenue dans les mêmes circonstances que la mannitane diacétique, au moyen de l'acide acétique anhydre. On peut la regarder, soit comme de la mannitane diacétique dans laquelle une molécule d'acide est remplacée par une molécule de mannite $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{3}(C^{4}H^{4}O^{4})(C^{12}H^{14}O^{12})$, soit comme l'éther monoacétique d'un alcool dimannitique, analogue à l'acide diéthylénique. Ce composé est faiblement dextrogyre.

6. On connaît un certain nombre de combinaisons fournies par d'autres acides organiques; presque tous ces composés appartiennent à la série de la mannitane. Ce sont la mannitane dibutyrique et tétrabutyrique, la mannitane dipalmitique, la mannitane tétrastéarique, la mannitane dioléique, la mannitane dibenzoïque; enfin une combinaison de mannite avec 6 équivalents d'acide stéarique et une autre avec 6 équivalents d'acide benzoïque.

Tous ces composés ont été préparés par l'action d'une température de 200 degrés sur des mélanges de l'acide monohydraté et de mannite.

La mannitane butyrique est accompagnée, dans sa préparation, d'une certaine quantité d'une substance, la mannide sirupeuse, incristallisable amère, soluble dans l'eau et l'alcool, et dont la formule répond à celle du second anhydride de la mannite.

$$C^{12}H^{10}O^{8}.$$

## § 2. — *Combinaisons de la mannite avec les acides chlorhydrique et bromhydrique.*

On ne connaissait, jusqu'à ce jour, qu'une seule combinaison neutre de mannite et d'acide chlorhydrique répondant à la formule $C^{12}H^{10}O^{6}Cl^{2}$ et qui est un dérivé de la mannitane (2). J'ai, depuis, réussi à obtenir un certain nombre de combinaisons neutres analogues ; ce sont : la mannite dichlorhydrique, la mannitane monochlorhydrique ; la mannite dibromhydrique, la mannitane monobromhydrique, et leurs dérivés.

(1) Schutzenberger, *loc. cit.*

(2) Berthelot, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. XLVII, p. 334. On prépare la mannitane dichlorhydrique en chauffant à 100 degrés pendant cinquante à soixante heures 1 partie de mannite et 15 parties de dichlorhydrique en solution saturée à 0°.

1° *Éthers chlorhydriques, mannite dichlorhydrique,* $C^{12}H^{2}(H^{2}O)^{4}(HCl)^{2}$. 1. On prépare ce composé en chauffant, en vases scellés, à 100 degrés pendant 10 heures seulement, 1 partie de mannite et 15 parties d'acide chlorhydrique en solution saturée à 0 degré. On laisse évaporer le produit de la réaction en le plaçant sous une cloche, en présence d'acide sulfurique concentré et de chaux hydratée de façon à absorber continuellement les vapeurs d'acide chlorhydrique. Au bout d'un temps assez long, un mois environ, il se sépare de la liqueur de longues paillettes à peine colorées en jaune ; c'est la mannite dichlorhydrique. On la purifie en pressant les cristaux précédents entre des doubles de papier en les faisant dissoudre dans l'eau à une température modérée, 60 degrés au plus, et en décolorant la solution par le noir animal ; la mannite dichlorhydrique cristallise alors facilement en cristaux souvent volumineux, soit par refroidissement, soit par évaporation dans le vide. On peut sans inconvénient évaporer les solutions de mannite dichlorhydrique au bain-marie.

2. La mannite dichlorhydrique pure cristallise sous la forme de cristaux appartenant au système clinorhombique ; elle offre constamment la combinaison des faces $m\,m$, $p$, $b^{1}$, et d'une seule facette $g^{1}$ ; hémiédrique et toujours orientée de la même façon par rapport aux faces $m$ et $p$. On observe également un certain nombre de cristaux holoèdres e' ne présentant pas alors la modification $g$, ni d'un côté du plan d symétrie, ni de l'autre. On observe, sur un très-grand nombre de cri: taux, que les faces $m$ et $b^{1}$ manquent en partie. En un mot, la mannit dichlorhydrique est une substance hémiédrique comparable à l'ac' ' tartrique et aux tartrates droits.

Voici les mesures que j'ai effectuées :

| | Observé | Calculé |
|---|---|---|
| | ° | ° |
| $m : m$ .......... | *91,23′ | 91,23′ |
| $m : g^{1}$ .......... | 133 14′ | 134,18 |
| $m : p$ .......... | *91,50′ | 91,50 |
| $p : b^{1}$ .......... | *118,16′ | 118,16 |
| $m : b^{1}$ (adjac.) .......... | 149,52 | 149,54 |
| $m : b^{1}$ .......... | 92,10 | 92,4 |
| $b^{1} : b^{1}$ .......... | 103,54 | 101,59 |
| $b^{1} : g^{1}$ .......... | 128,6 | 129,5 |

$$\frac{b}{h} = \frac{d}{h} = 1{,}148'$$

On obtient un elivage très-net suivant la direction de la base $p$. Ses cristaux posés par leur base sur le porte-objet du microscope polarisant représentent un des systèmes d'anneaux traversé par une bande noire parallèle à la direction de la diagonale oblique.

3. La mannite dichlorhydrique est peu soluble dans l'eau froide ; 22 parties d'eau à 14 degrés n'en dissolvent qu'une partie ; l'eau bouillante en dissout une notable proportion. Ses solutions sont neutres, elles ne précipitent pas par le nitrate d'argent, elles sont presque sans saveur.

La mannite dichlorhydrique est insoluble dans l'alcool et dans l'éther ; elle fond à la température de 174 degrés, en se décomposant et en dégageant du gaz chlorhydrique ; soumise à une température plus élevée, elle se volatilise sans laisser de résidu. Ses vapeurs brûlent avec une flamme bordée de vert.

4. Les solutions de mannite dichlorhydrique dévient légèrement vers la gauche le plan de polarisation. Voici les mesures que j'ai observées pour la température de 14 degrés :

1° Cristaux non choisis :

$$p = 2^{gr},27;$$
$$V = 50^{cc};$$
$$l = 2^{dm},\ \alpha j = -0^{\circ},19' \text{ (moyenne)};$$
$$l = 4^{dm},\ \alpha j = -0,42':$$

d'où

$$[\alpha]j = -3^{\circ},5 \text{ (moyenne)}; \text{ à } -3^{\circ},9$$

2° Cristaux hémiédriques :

$$p = 0^{gr},957;$$
$$V = 20^{cc},5;$$
$$l = 2^{dm};$$
$$\alpha j = -0^{\circ}21' \text{ (moyenne de 12 déterminations)}:$$

d'où

$$[\alpha]j = -3^{\circ},75.$$

l'erreur totale, possible dans ce genre de détermination, est inférieure à 20′ sur la valeur du pouvoir rotatoire moléculaire. Elle n'atteint pas le dixième de la quantité mesurée.

5. L'eau bouillante décompose assez rapidement la mannite di-

chlorhydrique en mannitane monochlorhydrique et en acide chlorhydrique :

$$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HCl)^{2} = C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HCl) + HCl.$$

En même temps le pouvoir rotatoire diminue, s'annule, puis change de signe en augmentant en valeur absolue ; ce qui permet d'apprécier la marche de la décomposition au moyen du polarimètre.

Une ébullition prolongée transforme également la mannitane monochlorhydrique qui s'est formée en mannitane et en acide chlorhydrique, il y a en même temps fixation des éléments de l'eau :

$$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HCl) + H^{2}O^{2} = C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{5} + HCl.$$

La présence de sels métalliques ou de notables quantités d'acide chlorhydrique moyennement concentré favorise la décomposition de la mannite dichlorhydrique par l'ébullition.

6. La mannite dichlorhydrique m'a donné à l'analyse les nombres suivants :

| | | gr |
|---|---|---|
| I. | Matière employée | 0,327 |
| | Acide carbonique | 0,403 |
| | Eau | 0,168 |
| II. | Matière employée | 0,218 |
| | Chlorure d'argent | 0,285 |
| III. | Matière employée | 0,265 |
| | Chlorure d'argent | 0,347 |

ou en centièmes

| | I | II | III | Calculé |
|---|---|---|---|---|
| C | 33,6 | » | » | 33,8 |
| H | 5,7 | » | » | 5,5 |
| Cl | » | 32,3 | 32,4 | 32,4 |

La coloration du produit n'influe pas sur les résultats de l'analyse.

7. La mannite dichlorhydrique est décomposée par les alcalis hydratés à une température inférieure à 100 degrés ; ces composés sont sans action sur elle à la température ordinaire.

La mannite dichlorhydrique traitée à froid par un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique fumant se transforme en quelques minutes en un composé nitrique neutre, insoluble dans l'eau,

soluble dans l'alcool bouillant qui l'abandonne à l'état cristallisé par le refroidissement. C'est la mannite chloro-nitrique.

2° *Mannitane monochlorhydrique*. $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HCl)$. — 1. On prépare la mannitane monochlorhydrique en traitant pendant deux heures environ la mannite dichlorhydrique par de l'eau bouillante, dans la proportion de 100 parties d'eau au moins pour une de composé. On neutralise aussi exactement que possible la solution par du carbonate de potasse et on l'évapore complétement.

On épuise le résidu par l'éther qui dissout la mannitane monochlorhydrique et laisse la mannitane, la mannite dichlorhydrique et les sels. La solution éthérée est de nouveau évaporée et le résidu est traité à une ou deux reprises par un volume d'éther double du volume de la matière. On obtient ainsi la mannitane monochlorhydrique pure.

La mannitane monochlorhydrique s'obtient aussi des eaux mères de la préparation de la mannite dichlorhydrique en leur faisant subir la même série de traitements. Ces eaux mères contiennent une notable quantité de ce produit mélangé à des traces de mannitane et de mannite dichlorhydrique, le tout en solution chlorhydrique ; dans les conditions où je me suis placé, il ne se forme pas de quantités appréciables de mannitane dichlorhydrique. Ce composé ne prend naissance que par l'action très-prolongée de l'acide chlorhydrique sur la mannite à la température de 100 degrés. On ne retrouve pas de mannite dans les produits de la réaction.

2. La mannitane monochlorhydrique absolument pure se concrète entièrement, mais il suffit de traces de composés étrangers et surtout de mannitane pour en retarder indéfiniment la solidification. Cette substance est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther froid.

Les solutions aqueuses dévient fortement vers la droite le plan de polarisation ; voici mes déterminations :

$$p = 2^{gr},41\,;$$
$$V = 10^{cc}\,;$$
$$l = 2\,;$$
$$\alpha j = +9^{\circ},16'\,:$$

d'où

$$[\alpha]j = +18^{\circ},7.$$

3. La mannitane monochlorhydrique m'a donné à l'analyse les nombres suivants :

| | gr |
|---|---|
| Matière employée | 0,381 |
| Chlorure d'argent | 0,305 |

d'où en centièmes,

$$Cl = 19,5 \text{; calculé } 19,5$$

4. La mannitane monochlorhydrique chauffée une heure en vase scellé avec une solution saturée d'acide bromhydrique, se transforme en une substance cristalline peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'acide bromhydrique renfermant du brome et du chlore. L'acide chlorhydrique donne dans les mêmes conditions de la mannite dichlorhydrique. L'acide nitro-sulfurique la transforme à froid en un composé nitré et chloré incristallisable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et surtout dans l'éther froid.

5. L'eau bouillante décompose la mannitane chlorhydrique en acide chlorhydrique et en un composé de même formule (1) que la mannitane obtenue par l'action de la chaleur, mais qui en diffère, d'après mes expériences, par certains caractères et en particulier par l'action qu'elle exerce sur la lumière polarisée. Les alcalis hydratés et les carbonates alcalins produisent la même action à 100 degrés.

Voici les expériences qui me semblent établir cette distinction :

1. J'ai dissous dans l'eau bouillante 1 gramme de mannite dichlorhydrique, $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HCl)^{2}$, et j'y ai ajouté $16^{cc},2$ d'une solution de soude, contenant 0,0864 d'alcali anhydre, NaO, au litre ; capable de saturer exactement la moitié de l'acide chlorhydrique mis en liberté par la saponification. Après 15 minutes d'ébullition, j'ai laissé refroidir à la température ordinaire 15 degrés ; et j'ai déterminé la déviation exercée par cette solution sur le plan de polarisation.

$$
\begin{aligned}
1.\quad & V = 47^{cc}; \\
& l = 2^{dm}; \\
& \alpha j = 0^{\circ},27'5 \text{ (moyenne)}; \\
2.\quad & l = 4; \\
& \alpha j = +\ 0,53' :
\end{aligned}
$$

d'où l'on déduit pour le poids de 1 gramme de matière primitive

$$[\alpha]j = +\ 10^{\circ},80 \text{ (moyenne) à } +\ 10,4 \text{ ;}$$

(1) Berthelot, *Ibid.*, p. 309.

si l'on calcule le pouvoir rotatoire pour la formule de la mannitane monochlorhydrique, on trouve

$$[\alpha]j = +13° \text{ à } +12°,5;$$

ce pouvoir rotatoire est de même sens que celui de la mannitane monochlorhydrique pure, mais inférieur d'un tiers en grandeur absolue : cela tient à ce que la saponification est en réalité plus avancée, la liqueur est acide, et l'on a un mélange de mannitane monochlorhydrique, de mannitane dont le pouvoir rotatoire est beaucoup plus faible, ainsi qu'on le verra, et peut être également d'une certaine proportion de mannite dichlorhydrique lévogyre.

2. J'ai ensuite ajoué de nouveau $16^{cc},2$ de solution alcaline à la liqueur, et j'ai maintenu à l'ébullition pendant 15 minutes. La liqueur refroidie et parfaitement neutre occupait un volume de $42^{cc}$, le poids de la matière primitive étant de $0^{g},99$ (perte de 1 pour 100 dans la 1[re] manipulation) la déviation observée est pour une longueur de $2^{dm}$ $\alpha j = +22'$, ce qui donne, pour le poids $0^{g},99$ de la substance primitive, un pouvoir rotatoire égal à $+7°,8$ et en le rapportant à la formule de la mannitane.

$$[\alpha]j = +10°,4;$$

le produit retiré de la solution présente d'ailleurs tous les caractères de la mannitane préparée avec de l'acide chlorhydrique ; il ne renferme plus de chlore.

3. J'ai ajouté ensuite 3 centimètres cubes de soude en solution concentrée à une partie de la liqueur renfermant un poids de matière autre correspondant à $0^{gr},4$ de mannite dichlorhydrique : il ne se manifeste aucune action à la température ordinaire, mais, à l'ébullition, la liqueur se colore un peu ; et si l'on examine la liqueur après cinq minutes d'ébullition, on observe que le pouvoir rotatoire a encore augmenté dans le même sens, mais, cette fois, dans une proportion considérable. Voici mes mesures :

$$V = 21^{cc},4;$$
$$l = 2;$$
$$\alpha j = +1°,4';$$
$$p = 0^{gr},4 \text{ (mannite dichlorhydrique modifiée)};$$

d'où l'on déduit pour le poids $p_1$ ; $[\alpha]j = +28$ degrés et pour le poids $p = 0^{gr}298$ correspondant à la formule $C^{12}H^{12}O^{10}$.

$$[\alpha]j = +83°.$$

4. Dans une autre série d'expériences, j'ai primitivement ajouté à la solution de mannite dichlorhydrique un poids d'alcali capable de saturer le tiers de l'acide chlorhydrique combiné. J'ai alors observé un pouvoir rotatoire, calculé pour la formule $C^{12}H^{2} (H^{2}O^{2})^{4} (HCl)$, égal à + 16°7, c'est-à-dire qui ne s'écarte que de $^{1}/_{9}$ de celui observé pour le corps pur. En faisant bouillir ensuite, avec un grand excès de potasse, le pouvoir rotatoire augmente considérablement et il atteint la valeur de + 45 degrés pour la formule $C^{12}H^{12}O^{10}$.

5. D'après ces expériences, le produit de la saponification des éthers chlorhydriques de la mannite est isomérique avec la mannitane; son pouvoir rotatoire moléculaire est dextrogyre et égal à + 10°,4. Ses autres propriétés ne la distinguent pas de la mannitane obtenue par l'action de la chaleur sur la mannite.

3° *Mannite dibromhydrique* $C^{12}H^{2} (H^{2}O^{2})^{4} (HBr)^{2}$. — 1. La préparation de ce composé est semblable à celle du composé dichlorhydrique. Il est bon de chauffer le mélange pendant deux heures seulement; autrement il se forme des composés huileux insolubles dans l'eau et qui sont formés de dérivés bromhydriques de la mannitane.

Au bout d'un temps très-long, plusieurs mois, il se forme, dans les tubes où s'est effectuée la réaction, un dépôt de cristaux de mannite dibromhydrique fortement colorée en brun. On peut isoler plus rapidement ce composé : pour cela on fait évaporer rapidement, à froid, sur une soucoupe, quelques gouttes du produit de la réaction, de façon à avoir des traces du composé à l'état solide; cela fait, on étend le contenu des tubes d'un volume d'eau égal au moins au sien, et l'on y projette les cristaux précédemment obtenus, la mannite dibromhydrique se sépare immédiatement à l'état solide.

On la purifie en la faisant dissoudre rapidement dans l'eau bouillante en présence d un peu de noir animal, on filtre, et par le refroidissement, le composé cristallise à l'état de pureté. Il est important de ne pas prolonger l'ébullition au delà du temps strictement nécessaire pour opérer la dissolution; l'eau bouillante décomposant la mannite dibromhydrique; même en prenant toutes ces précautions, plus des deux tiers du produit se trouvent transformés.

2. La mannite dibromhydrique est insipide, inodore, insoluble dans l'alcool, dans l'éther et dans l'eau froide; elle est soluble dans l'eau chaude et dans les solutions concentrées d'acide bromhydrique, elle cristallise en petits cristaux incolores et fond vers 178 degrés en se décomposant. Chauffée sur une lame de platine, elle fond, puis se vola-

tilise sans laisser de résidu. Ses vapeurs brûlent avec une flamme fuligineuse bordée de vert. L'insolubilité de la mannite dibromhydrique dans les divers dissolvants et sa facile décomposition n'ont pas permis de déterminer son pouvoir rotatoire.

3. La mannite dibromhydrique m'a donné à l'analyse les nombres suivants :

| | | gr |
|---|---|---|
| I. | Matière employée | 0,328 |
| | Acide carbonique | 0,287 |
| | Eau | 0,122 |
| II. | Matière employée | 0,251 |
| | Bromure d'argent | 0,302 |
| III. | Matière employée | 0,314 |
| | Bromure d'argent | 0,383 |

ou en centièmes :

| | I | II | III | Calculé |
|---|---|---|---|---|
| C | 23,9 | » | » | 23,4 |
| H | 4,1 | » | » | 3,9 |
| Br | » | 51,1 | 52,0 | 51,9 |

4. La mannite dibromhydrique est très-rapidement décomposée par l'eau bouillante en mannitane monobromhydrique et en acide bromhydrique.

$$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HBr)^{2} - HBr = C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HBr).$$

Une ébullition prolongée en présence de grandes quantités d'eau finit par transformer le produit en mannitane et en acide bromhydrique, comme cela a lieu pour le composé chlorhydrique correspondant. Les alcalis hydratés produisent les mêmes résultats. La mannite dibromhydrique, traitée à 100 degrés par dix fois son poids d'acide chlorhydrique saturé à 0 degré, se transforme en composé dichlorhydrique. L'acide nitrosulfurique la transforme immédiatement en mannite dibromonitrique insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant et fusible à 148 degrés sans décomposition.

4° *Mannitane monobromhydrique* $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(HBr)$. — 1. On obtient la mannitane monobromhydrique en évaporant au bain-marie le mélange obtenu par l'action de l'eau bouillante sur la mannite dibromhydrique. Après avoir, au préalable, saturé exactement la liqueur par la potasse ou la soude, on traite le résidu sirupeux par l'éther froid qui

dissout le composé et laisse la mannitane, la mannite dibromhydrique et les sels.

La solution éthérée abandonne par l'évaporation la mannitane bromhydrique que l'on purifie par plusieurs traitements à l'éther. Les eaux mères acides de la préparation de la mannite dibromhydrique contiennent une notable proportion de mannitane monobromhydrique que l'on peut extraire par le même procédé. Mais le produit, ainsi préparé, n'est jamais absolument pur; il renferme des produits plus avancés de substitution de l'acide bromhydrique solubles dans l'eau et dans l'éther froid.

Dans l'action de l'acide bromhydrique sur la mannite, il se forme, même après deux heures d'action, une certaine proportion de composés huileux, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme et renfermant plus de 73 pour 100 de brome.

2. La mannitane monobromhydrique est neutre, légèrement amère, soluble en toute proportion dans l'eau, l'alcool et l'éther froid ; à la longue, et quand elle est absolument privée de mannitane, elle finit par se solidifier en une masse fusible au-dessous de 100 degrés.

Les solutions aqueuses de mannitane monobromhydrique dévient, à droite, le plan de polarisation. Voici mes mesures :

$$p = 2^{gr},5 ;$$
$$l = 2^{dm} ;$$
$$V = 22^{cc} ;$$
$$\alpha j = + 5^{\circ} :$$

d'où :

$$[\alpha] j = 22^{\circ},0.$$

Les dérivés bromhydriques, insolubles dans l'eau, dévient, énergiquement à droite, le plan de polarisation.

La mannitane monobromhydrique se volatilise, sans laisser de résidu, quand on la chauffe sur une lame de platine ; ses vapeurs brûlent avec une flamme bordée de vert. Traitée par l'acide nitrosulfurique, elle fournit un composé nitrique dextrogyre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther froid et incristallisable.

3. La mannitane monobromhydrique m'a donné à l'analyse les nombres suivants :

| | | gr |
|---|---|---|
| I. | Matière employée | 0,192 |
| | Bromure d'argent | 0,162 |
| II. | Matière employée | 0,541 |
| | Bromure d'argent | 0,456 |

ou en centièmes :

| | I | II | Calculé |
|---|---|---|---|
| Br.................... | 35,9 | 35,4 | 35,2 |

4° Tels sont les composés neutres que j'ai obtenus avec les acides chlorhydrique et bromhydrique.

L'acide iodhydrique transforme, dès 100 degrés, la mannite en iodhydrate d'hexylène (1); en prolongeant l'action de l'acide iodhydrique saturé à 0 degré jusqu'à la température de 270 à 280 degrés, j'ai transformé cet iodure en un carbure d'hydrogène de formule $C^{12}H^{14}$ entièrement volatil entre 58 et 62 degrés. Ce carbure d'hydrogène est isomérique avec celui que l'on obtient par la réduction de la benzine et qui se rencontre dans certains pétroles (2). Il est identique avec celui que l'on obtient en partant de l'acétone $C^6H^6O^2$.

### § 3. — *Combinaisons de la mannite et de l'acide nitrique.*

La mannite se combine aisément avec l'acide nitrique fumant, surtout additionné d'alcide sulfurique (3).

On a préparé ainsi deux composés : la mannite tétranitrique et la mannite hexanitrique. Depuis, j'ai préparé de même la mannite dichloronitrique et la mannite dibromonitrique et un composé nitrique dérivé de la mannitane. Je commencerai par décrire les expériences que j'ai exécutées sur la mannite hexanitrique en rappelant brièvement les propriétés principales de ce composé qui est le premier éther connu de la mannite.

1° *Mannite hexanitrique* $C^{12}H^2(AzHO^6)^6$. — On la prépare en mélangeant 1 partie de mannite avec 4 parties 1/2 d'acide nitrique fumant et 10 parties d'acide sulfurique concentré; la réaction dégage une faible quantité de chaleur, 3500 calories par équivalent d'acide nitrique combiné (4).

(1) Erlenmeyer et Wanklyn, *Journal für praektische Chemie*, t. LXXXVII, p. 293; 1863.

(2) *Ann. chim. et phys.*, 4e série, t. XXVII, p. 106; 1872.

(3) Flores Domonte et Ménard, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XXIV, p. 390; 1847. — Sobrero, *id.*, t. XXV, p. 122; 1847. — Swanberg et Staaf, *Svanbergs. Jahresb.*, t. XXVIII, p. 360; 1847. — Strecker, *Jahresbericht von J. Liebig*, 1849, p. 468.

(4) Berthelot, *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 260.

On abandonne le tout 15 minutes, puis on le verse dans une grande quantité d'eau qui fait déposer la mannite nitrique. On la purifie en la faisant cristalliser dans l'éther ou l'alcool. L'eau de lavage renferme d'autres composés de la mannite.

La mannite nitrique fond à 108 degrés; si l'on élève un peu plus la température, elle déflagre sans explosion; au contraire, si l'on porte ce composé à une très-vive température, il détone alors violemment.

La mannite hexanitrique est soluble dans l'alcool, l'éther acétique cristallisable, insoluble dans l'eau.

La mannite nitrique dévie fortement vers la droite le plan de polarisation (1) en solution alcoolique saturée. M. Loir a observé au saccharimètre une déviation à droite de 28 divisions. J'ai mesuré le pouvoir rotatoire de la nitromannite en solution acétique concentrée.

$$p = 10^{gr};$$
$$V = 100^{cc};$$
$$l = 2^{dm};$$
$$\alpha j = +8°,26';$$

d'où

$$[\alpha]j = +42°,2.$$

La mannite nitrique régénère de la mannite, quand on la soumet à des traitements convenables. Le sulfhydrate d'ammoniaque (2) et l'acétate de protoxyde de fer produisent cette réaction en détruisant les éléments de l'acide nitrique. Les alcalis hydratés ne donnent pas de dédoublements bien nets avec la nitromannite.

2° *Mannitane nitrique*. — Ce composé se prépare en traitant la mannitane de la même manière que la mannite. Il est insoluble dans l'eau, incristallisable; à la température ordinaire, il se présente sous forme d'un liquide épais, presque butyreux. Il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther froid. Les solutions acétiques dévient fortement vers la droite le plan de polarisation, la déviation observée pour un poids de 6 grammes dissous dans 35 centimètres cubes a été de $+ 9° 20'$ pour une longueur de 2 décimètres; ce qui correspond à $[\alpha] j = + 27°,2$.

La mannitane nitrique devient fluide par la chaleur, mais une faible

(1) Loir, *Bulletin de la Soc. chim. de Paris* pour 1861, p. 113.

(2) Dessaignes, *Comptes rendus*, t. XXXVIII, p. 462; 1851.

élévation de température suffit pour la détruire ; traitée par le fer et l'acide acétique, elle ne régénère pas de mannite.

3° *Mannite chloronitrique* $C^{12}H^{2}(AzHO^{6})^{4}(HCl)^{2}$. — On obtient ce composé en traitant la mannite dichlorhydrique par un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré; le produit, précipité par l'eau, est dissous dans l'alcool bouillant. Il cristallise par le refroidissement sous forme de très-fines aiguilles enchevêtrées. Cette substance est insoluble dans l'eau froide, presque insoluble dans l'alcool froid, peu soluble dans l'acide acétique cristallisable. Elle commence à fondre à 145 degrés en un liquide incolore se prenant en masse cristalline vers 140 degrés. Chauffée plus fortement, la mannite chloronitrique s'enflamme et fuse en laissant un volumineux dépôt de charbon.

Les solutions acétiques de mannite chloronitrique dévient à droite le plan de polarisation.

Ce composé m'a donné à l'analyse les nombres suivants :

| | gr |
|---|---|
| Matière employée | 0,382 |
| Chlorure d'argent | 0,270 |

Ou en centièmes :

$$Cl = 17,5, \text{ calculé } 17,8$$

4. *Mannite bromonitrique.* — Ce composé prend naissance dans les mêmes conditions que le précédent. Il présente le même aspect et possède des propriétés presque identiques, il fond vers 148 degrés, ses solutions acétiques sont dextrogyres.

Tels sont les principaux composés neutres qui ont été formés par l'union de la mannite avec les principaux acides monobasiques à fonction simple.

# CHAPITRE IV

## DE L'APPARITION DU POUVOIR MOLÉCULAIRE ROTATOIRE DANS LES ÉTHERS DE LA MANNITE ET DE LA MANNITANE.

1. En analysant les faits contenus dans le présent travail, on constate que tous les composés décrits exercent une action plus ou moins énergique sur les rayons polarisés. Tous ces composés, excepté un seul, la mannite dichlorhydrique, dévient vers la droite le plan de polarisation. Il était donc intéressant de s'assurer si la mannite elle-même ne possède pas de pouvoir rotatoire, ou bien si ce composé n'est pas formé par l'union de deux substances également actives en sens opposé, comme cela a lieu pour l'acide racémique ou acide tartrique neutre.

2. M. Loir, en 1861, était arrivé à un résultat négatif; mes propres expériences viennent confirmer les observations de M. Loir, mais, avant de les rapporter, je crois devoir citer celles de ce savant.

« Je me suis procuré », dit-il, « des mannites de différentes prove-
» nances; pour toutes j'ai vérifié que leurs solutions aqueuses et
» alcooliques n'offraient aucune déviation au saccharimètre, sous une
» épaisseur de 200 millimètres. 9 grammes de ces différentes man-
» nites (quantité inférieure à celle que contenaient mes dissolutions
» aqueuses faites avec 10 grammes de mannite pour 40 grammes
» d'eau) ont été transformés en nitromannite, soit par l'acide nitrique
» fumant à 50 degrés Baumé, soit par le mélange de cet acide avec
» l'acide sulfurique. Le corps insoluble, la nitromannite, qui s'était
» déposé après l'addition de l'eau dans le mélange, a été desséché,
» puis dissous dans l'alcool à 0°,96; il m'a fourni une solution qui
» déviait très-fortement à droite; ainsi, pour une semblable solution
» saturée, j'ai obtenu une déviation de 28 divisions du saccharimètre.
» Les eaux mères d'où s'étaient précipitée la nitromannite renfer-
» ment une proportion considérable de nitromannite. J'avais pensé

» que la partie dissoute était de la nitromannite gauche et que le » dédoublement de la mannite s'était effectué. Mais ces eaux saturées » par du carbonate de soude précipitent une matière visqueuse qui, » lavée à l'eau, dissoute dans l'alcool, dévie aussi fortement à droite. » Je n'ai pu, malgré de nombreuses recherches, obtenir de corps dont » la solution déviât à gauche.

» La nitromannite traitée par le sulfhydrate d'ammoniaque, d'après » le procédé de M. Dessaignes, a donné une mannite régénérée inco- » lore, dont une solution faite avec 7 grammes de mannite ainsi » régénérée pour 35 grammes d'eau, ne présentait aucun signe sen- » sible de déviation (1). »

M. Loir considère la mannite, comme « une substance active, mais » dont l'action sur la lumière polarisée serait très-faible et difficile à » mesurer ».

3. J'ai repris ces expériences en opérant sur des dissolutions sursaturées de mannite dans l'eau, dans l'acide chlorhydrique concentré, dans les solutions alcalines. Je me suis servi, pour effectuer les mesures, d'un polarimètre formé d'un analyseur et d'un nicol polariseur taillé d'après les indications de M. Cornu, appareil qui permet d'apprécier les déviations imprimées au plan de polarisation avec une approximation de 2 à 3 minutes.

Toutes les fois que la mannite n'avait pas subi de modification durable de la part du dissolvant, je n'ai jamais observé de déviation supérieure à 2′, tantôt à droite, tantôt à gauche, c'est-à-dire une déviation inférieure en grandeur absolue à l'erreur possible. J'opérais avec des dissolutions renfermant de 20 à 35 grammes de mannite dans 100 centimètres cubes de dissolution et sous une épaisseur de 400 millimètres.

Une seule fois, et avec une dissolution faite à chaud, dans l'acide chlorhydrique très-concentré, j'ai observé une déviation de + 20′, ce qui correspondait à un pouvoir rotatoire de un demi-degré à droite; mais il m'a été facile de constater qu'il s'était formé une notable proportion de mannitane dextrogyre à fort pouvoir rotatoire.

4. Il me semble que l'on doit conclure de toutes ces déterminations que la mannite est une substance inactive. On ne saurait non plus la regarder comme formée de l'union de deux substances actives en sens opposé, cette opinion est contredite par les expériences de M. Loir,

(1) Loir, *Bulletin de la Soc. chim. de Paris*, 1861, p. 113.

elle l'est également par les miennes. D'une part, je n'ai jamais pu remarquer de facettes hémiédriques sur les nombreux cristaux de mannite que j'ai observés, et qui s'étaient déposés, soit de solutions aqueuses, soit de solutions chlorhydriques; il n'y a donc pas de dédoublement par le fait de la cristallisation, comme cela a lieu pour le racémate double de soude et d'ammoniaque.

La mannite, régénérée de la mannite hexacétique qui possède un pouvoir rotatoire de + 18 degrés, ne manifeste aucune action sur les rayons polarisés.

La mannite qui reste inaltérée dans la préparation de la mannitane par l'action de la chaleur sur la mannite, ne possède en solution aqueuse pas trace sensible de pouvoir rotatoire pas plus que la mannite régénérée de la mannitane.

D'autre part, j'ai obtenu avec la mannite un composé cristallisé hémiédrique, la mannite dichlorhydrique; j'ai observé que la facette hémiédrique était toujours orientée de la même manière, par rapport aux autres faces du cristal. De plus, les solutions faites avec des cristaux hémièdres choisis un à un donnent au polarimètre, pour la substance active, le même pouvoir rotatoire en grandeur et en direction que les cristaux non déterminables d'où on les a séparés. Ce composé, qui a un pouvoir rotatoire lévogyre de — 3°,7, traité par les alcalis, se transforme d'abord en mannitane monochlorhydrique et en mannitane à fort pouvoir rotatoire, composés dextrogyres identiques avec les composés formés directement avec la mannite.

Enfin, j'ai produit la mannite inactive par la fixation de l'hydrogène sur la glycose ordinaire; substance naturelle unique, bien définie et douée de pouvoir rotatoire.

Il me semble que l'on doit admettre que la mannite est une substance inactive, mais qui acquiert dans ses combinaisons avec les acides, ou par le fait de la déshydratation, la propriété d'agir sur la lumière polarisée. Il y a par le fait de la combinaison création de pouvoir rotatoire, comme cela a lieu par l'action de la chaleur sur l'acide tartrique de synthèse totale (1) ou dans la transformation de l'acide succinique inactif en acide racémique (acide tartrique neutre) (2).

(1) Jungfleisch, *Bulletin de la Soc. chim. de Paris*, t. XIX, p. 194; 1873.
(2) Pasteur, *Ann. chim. et phys.*, 3e série, t. LXI, p. 484.

Voici les pouvoirs rotatoires qui ont été déterminés :

| | |
|---|---|
| Mannite, $C^{12}H^{14}O^{12}$ | 0° |
| Mannitane α $C^{12}H^{12}O^{10}$ | + 6,8 |
| Mannitane β (dextrogyre, Loir) | + 10,4 |
| Mannite dichlorhydrique | — 3,75 |
| Mannitane chlorhydrique | + 18,7 |
| — bromhydrique | + 22 |
| Mannite hexanitrique (dextrogyre, Loir) | |
| — (solution acétique) | + 42,2 |
| Mannitane nitrique | + 27,2 |
| Mannitane hémiacétique (dextrogyre, Schützenberger) | |
| Mannitane diacétique (Schützenberger) | + 22,6 |
| Mannitane tétracétique | + 23 |
| Mannite hexacétique | + 18 |
| Mannite chloronitrique (dextrogyre) | |
| Mannite bromonitrique (id.) | |

Si l'on compare entre eux les pouvoirs rotatoires des diverses matières actives dérivées de la mannite, on n'observe aucune relation entre eux, ainsi que cela résulte des chiffres contenus dans le tableau précédent, même dans les séries formées par un même acide.

La température et la dilution m'ont semblé exercer une influence très-faible sur la grandeur de ces divers pouvoirs rotatoires.

# CONCLUSIONS

Dans le présent mémoire, je fais connaître un certain nombre de composés nouveaux de la mannite. L'étude de ces composés, jointe à la comparaison des propriétés des corps analogues décrits antérieurement, m'a amené à les rattacher à deux classes distinctes.

La première classe comprend les éthers de la mannite formés par l'union d'une molécule de mannite avec une ou plusieurs molécules d'un ou plusieurs acides monobasiques quelconques et élimination simultanée d'un nombre égal de molécules d'eau $H^2O^2$. La seconde

classe, formée par les éthers de la mannitane, comprend les composés résultant de l'union d'une molécule de mannite et d'une ou plusieurs molécules d'un ou plusieurs acides monobasiques avec élimination d'un nombre de molécules d'eau supérieur d'une unité au nombre de molécules d'acide entrant en réaction.

Les éthers de la mannite les plus faciles à préparer résultent de l'union d'une molécule de mannite ou de mannitane avec un nombre pair 2, 4 ou 6 molécules d'acide.

La comparaison des éthers chlorhydrique et bromhydrique de la mannite et de la mannitane, et des éthers correspondant de la glycérine, établit une relation étroite entre ces composés d'une part et la glycérine d'autre part.

J'ai établi certaines relations qui existent entre les glycoses, les saccharoses et les alcools hexatomiques. Partant de ce point de vue, j'ai réalisé la synthèse de la mannite au moyen de la glycose et du sucre de lait modifié par les acides et de la dulcite, isomère de la mannite, par l'hydrogénation directe de la galactose ; ces transformations, jointes à l'examen des produits fournis par l'oxydation des matières sucrées, suffisent pour établir que les principales glycoses connues jusqu'à ce jour sont les aldéhydes des primaires d'alcools hexatomiques, mannite et dulcite, ces composés pouvant encore remplir le rôle d'alcools, polyatomiques.

Le dédoublement des glycoses dans la réaction qui donne lieu à la reproduction des alcools exatomiques, dédoublement qui fournit de l'alcool isopropylique, c'est-à-dire un composé renfermant moitié moins de carbone dans sa formule que les glycoses, fait faire un nouveau pas vers la connaissance de la constitution des matières sucrées en montrant que ces substances sont fournies par l'union de deux molécules propyliques réunies.

La symétrie que l'on observe dans les composés dérivant de la mannite et la transformation de cette substance en un carbure d'hydrogène $C^{12}H^{14}$ identique avec celui que l'on obtient en partant de l'acétone, confirment cette manière de voir.

Enfin, l'étude des propriétés optiques des éthers de la mannite, et, en particulier, l'étude de la mannite dichlorhydrique et de ses dérivés conduisent à admettre que la mannite acquiert dans de telles combinaisons la propriété d'agir sur la lumière polarisée, propriété qu'elle perd de nouveau lorsqu'elle est régénérée de ces composés.

# DEUXIÈME PARTIE

## DU POUVOIR ROTATOIRE DE LA QUININE ET DE LA CINCHONINE

L'action qu'exercent les solutions d'alcalis organiques sur la lumière polarisée a été découverte par mon père en 1843 (1). Il a ainsi déterminé le pouvoir moléculaire rotatoire d'un certain nombre de ces substances, et en particulier de la quinine et de la cinchonine; il a, de plus, étudié l'influence que les différents dissolvants exercent sur la grandeur de la déviation imprimée par un même poids de substance active. Depuis, un certain nombre d'observateurs ont repris ces expériences et ont donné des nombres différents de ceux indiqués précédemment (2).

J'ai cherché si les divergences observées ne seraient pas dues, soit au degré de pureté des matières employées, soit à l'action exercée par les différents acides dissolvants, ou bien encore au degré de dilution de la substance active. Enfin je me suis servi, pour faire toutes mes déterminations, d'un polarimètre muni du polariseur de M. Cornu, appareil qui permet d'observer les déviations avec une erreur absolue inférieure à 0° 2′.

*Quinine.* — J'ai opéré pour la quinine avec du bisulfate de quinine parfaitement cristallisé et préparé avec du sulfate de quinine déjà purifié. Le sulfate de quinine ordinaire ne saurait être employé pour ces déterminations, en raison de l'eau de cristallisation qu'il renferme et qu'il peut perdre sans que l'on en soit averti par le changement d'as-

(1) A. Bouchardat, *Ann. de chimie et de phy.*, 3e série, t. IX, p. 213.

(2) De Vrij et Alluard, *Journal de pharmacie*, 3e série, t. XLVI, p. 192; 1864. — O. Hesse, *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. CLXVI, p. 217.

pect de la substance ; il en est de même de la quinine pure, amorphe ou cristallisée.

J'ai dissous 5 grammes de bisulfate de quinine dans de l'eau légèrement acidulée par l'acide sulfurique, de façon que la dissolution occupe 50 centimètres cubes à la température du laboratoire, 17 degrés. Il est inutile de mettre un excès d'acide ; le bisulfatè de quinine étant soluble dans 11 parties d'eau pure à 13 degrés et dans 8 parties à 22 degrés (Baup). J'ai, d'ailleurs, vérifié sur des solutions plus étendues que l'addition de quantités peu considérables d'acide sulfurique ne modifiait pas la grandeur de la déviation. J'ai pris ensuite 25 centimètres cubes de la solution à 10 pour 100 et j'y ajoute de l'eau jusqu'à ce que le volume de la dissolution occupe 50 centimètres cubes. J'ai ainsi préparé des solutions renfermant 1,25, 2,50, 5 et 10 pour 100 de bisulfate de quinine $C^{40}H^{24}Az^2O^4.S^2H^2O^8 + 7H^2O^2$.

Voici les déviations que j'ai observées (moyenne de 10 lectures pour chaque détermination), en me servant de la lumière monochromatique fournie par le sel marin et sous une épaisseur de 200 millimètres.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $l = 2$ ; | 10 °/₀ ; | $\alpha j =$ | — 32°,52′ ; | $[\alpha] j =$ | — 164,3 |
| » | 5 ; | » | — 16,23′ ; | » | — 163,8 |
| » | 2,5 ; | » | — 8,13′ ; | » | — 164,3 |
| » | 1,25 ; | » | — 4.6′ ; | » | — 164,0 |
| $l = 4$ ; | 1,25 ; | » | — 8,14 ; | » | — 164,7 |

On voit que le bisulfate de quinine conserve le même pouvoir rotatoire pour une même température, quelle que soit sa dilution. L'exposition au soleil pendant une heure ne modifie pas ce pouvoir rotatoire si l'on a soin de ramener la dissolution à la température primitive. J'ai examiné de même une solution de bisulfate de quinine dont une portion avait été exposée à la lumière pendant les mois de juillet et d'août, pendant que le reste avait été conservé à l'abri de la lumière, soit à la même température, soit à la température des caves de Paris. La dissolution exposée au soleil, quoique fortement colorée, fait éprouver aux rayons jaunes polarisés la même déviation que les mêmes dissolutions conservées à l'abri de la lumière.

Si l'on déduit de la formule du bisulfate de quinine le pouvoir moléculaire de la quinine, on trouve le nombre $[\alpha] j = -277°,7$ ; $t = 17$ degrés pour la quinine dans sa combinaison avec 2 molécules

d'acide sulfurique. M. Hesse annonce que le pouvoir rotatoire de la quinine à l'état de sulfate acide dissout dans un grand excès d'acide est plus grand que lorsqu'elle est à l'état de bisulfate, et surtout que lorsqu'elle se trouve à l'état de sulfate neutre. Je n'ai pu vérifier ce résultat en ce qui regarde le bisulfate de quinine.

En ajoutant à une dissolution de bisulfate de quinine la quantité d'acide sulfurique correspondant à un bisulfate ou à un quadrisulfate ? j'ai toujours observé un pouvoir moléculaire rotatoire compris entre — 163,5 et — 164,2 à la température de 16 à 18 degrés, même après avoir laissé l'acide sulfurique exercer son action pendant plusieurs jours.

Au contraire, la présence d'un excès considérable d'acide sulfurique m'a semblé diminuer la grandeur du pouvoir rotatoire. A une solution renfermant 2 grammes de bisulfate dans 35 centimètres cubes d'eau, on a ajouté de l'acide sulfurique concentré, de façon que le volume du mélange occupe $52^{cc},5$ à la température de 17 degrés; la déviation observée dans une épaisseur de 2 centimètres a été de — 11°40′, ce qui correspond à un pouvoir rotatoire de — 153,5 c'est-à-dire plus petit de 1/16 en valeur absolue.

M. Hesse s'est d'ailleurs servi de dissolvants différents, alcool et eau ; ses expériences ne sont peut-être pas comparables.

MM. de Vrij et Alluard ont trouvé pour la température de 25 degrés

$$[\alpha]j = -273^{\circ},0$$

Ils ont aussi trouvé pour la quinine pure dissoute dans l'acide acétique le nombre $[\alpha]j = -287,2$ ; mais la comparaison des expériences de ces observateurs tend à faire croire que ce dernier chiffre est un peu trop élevé.

Les chiffres donnés par les autres observateurs s'éloignent notablement de ces derniers résultats.

*Cinchonine.* — Je me suis servi de cinchonine, précipitée du sulfate pur, et cristallisée à deux reprises dans l'alcool. Le produit ainsi obtenu fond à 262 degrés. J'ai fait des solutions renfermant 10 pour 100 de base dissoute dans un excès d'acide chlorhydrique, d'acide azotique et d'acide sulfurique. J'ai étendu chacune de ces dissolutions de façon à obtenir des liqueurs renfermant 5, 1,66, 0,83 et 0,454 pour 100 de cinchonine. Voici les mesures que j'ai effectuées à la température de

9 degrés sous une épaisseur de 200 millimètres (moyenne de 10 lec-tures pour chaque valeur).

| | ACIDE CHLORHYDRIQUE. | | ACIDE NITRIQUE. | | ACIDE SULFURIQUE. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | α j | [α] j | α j | [α] j | α j | [α] j |
| pour 100 | ° | ° | ° | ° | ° | ° |
| 10 | + 49,26′ | + 247,2 | + 49,38′ | 248,1 | + 54,1′ | + 255,8 |
| 5 | 24,58 | 249,8 | 25,12 | 252,0 | 25,30′ | 255,0 |
| 1,66 | 8,32 | 255,9 | 8,34 | 257,1 | 8,34 | 257,1 |
| 0,83 | 4,21 | 261,0 | 4,20 | 259,8 | 4,19 | 258,6 |
| 0,454 | 2,23 | 261,8 | | | | |
| *Id.*, $l = 4$ | 4,45 | 261,0 | 4,43 | 259,5 | 4,42 | 258,5 |

En comparant les chiffres précédents, on observe que le pouvoir moléculaire de la cinchonine varie d'une façon notable avec la quantité d'eau qui sert à la dissoudre.

La différence observée dans la grandeur du pouvoir moléculaire rotatoire est avec l'acide chlorhydrique de 13°,6 ; avec l'acide nitrique de 11°,4, elle est sensiblement nulle avec l'acide sulfurique.

J'ai examiné les mêmes solutions conservées longtemps à l'abri de la lumière, et j'ai toujours observé les mêmes différences ; enfin, j'ai constaté que l'exposition à une vive lumière n'exerçait également pas d'action sensible sur le pouvoir moléculaire rotatoire.

La cinchonine sublimée dans un courant gazeux à la température de 275 degrés, et purifiée par une cristallisation dans l'alcool, m'a donné pour une concentration de 4,5 pour 100 dans l'acide chlorhydrique étendu un pouvoir rotatoire de + 250,14 à la température de 21 degrés.

Le pouvoir rotatoire n'a pas été sensiblement modifié par l'action seule de cette température élevée.

La cinchonine chauffée plusieurs jours à 190 degrés et présentant déjà un certain degré d'altération, possède, après purification, le même pouvoir rotatoire. On sait au contraire, d'après les expériences de M. Pasteur, que les sels de cinchonine et de quinine (tartrates ou sulfates) chauffés à une température bien moins élevée se transforment en sels de bases nouvelles, quinicine et cinchoniane, isomériques avec celles qui leur ont donné naissance et qui sont sensiblement inactives sur la lumière polarisée.

Il résulte de ces observations que, si l'on veut examiner au polarimètre un mélange des deux principaux alcaloïdes du quinquina, on

devra de préférence dissoudre ce mélange dans de l'eau fortement acidulée par l'acide sulfurique, en admettant pour la valeur du pouvoir rotatoire moléculaire de la quinine le nombre

$$[\alpha]j = -277°,7$$

et pour celui de la cinchonine le nombre

$$[\alpha]j = +256°,5$$

pour la température de 18 degrés et pour des solutions contenant de 1 à 10 pour 100 d'alcalis organiques.

*Bon a imprimer :*

LE DIRECTEUR DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE,

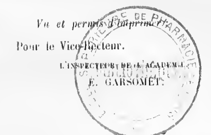
BUSSY.

*Vu et permis d'imprimer,*

Pour le Vice-Recteur.

L'INSPECTEUR DE L'ACADÉMIE,

E. GARSOMET.



PARIS. — IMPRIMERIE DE E. MARTINET, RUE MIGNON, 2